

PAT-NO: JP02000109748A

DOCUMENT-IDENTIFIER: **JP 2000109748 A**

TITLE: COATING COMPOSITION AND AEROSOL CAN

PUBN-DATE: April 18, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SHIMIZU, TATSUYA	N/A
SAKAGAMI, TOSHIKI	N/A
ANDO, MICHIAKI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
JSR CORP	N/A

APPL-NO: JP10286610

APPL-DATE: October 8, 1998

INT-CL (IPC): C09D143/04, B65D083/34 , B65D083/36 ,
C09D183/04 , C09K003/10
, B05B009/04

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a coating composition capable of coating the surface of a material such as a joint sealing material for the interior and exterior of buildings, a puttying material used for repairing or the like and imparting antifouling properties, weatherability, water resistance, air tightness, color fastness, or the like, to those materials,

and provide aerosol cans filled with the coating composition.

SOLUTION: The coating composition is used for coating the surface of a sealing material or a puttying material and comprises (a) an organosilane or a hydrolyzed product of the organosilane and (b) a silyl group-containing vinyl-based polymer having a silyl group having a silicon atom bound to a hydrolyzing group and/or hydroxyl group as main ingredients. The aerosol cans are filled with this coating composition.

COPYRIGHT: (C)2000, JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-109748

(P2000-109748A)

(43)公開日 平成12年4月18日(2000.4.18)

(51)Int.Cl'
C 09 D 143/04
B 65 D 83/34
83/36
C 09 D 183/04
C 09 K 3/10

識別記号

F I
C 09 D 143/04
183/04
C 09 K 3/10
B 05 B 9/04
B 65 D 83/14

マーク*(参考)
4 F 0 3 3
4 H 0 1 7
G 4 J 0 3 8
Z

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全13頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-286610

(22)出願日 平成10年10月8日(1998.10.8)

(71)出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 清水 達也
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

(72)発明者 阪上 俊規
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

(72)発明者 安藤 民智明
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 コーティング組成物およびエアゾール缶

(57)【要約】

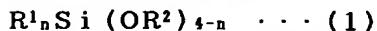
【課題】 建築物の内外装の目地部のシーリング材、あるいは補修に用いられるパテ材等の材料の表面に塗布し、それらの材料に防汚性、耐候性、耐水性、気密性、耐変色性等を付与し得るコーティング組成物、及びこのようなコーティング組成物が充填されたエアゾール缶を提供すること。

【解決手段】 (a) $R^1_n S i (OR^2)^{4-n}$ (R^1 は有機基、 R^2 はアルキル基、アシリル基、フェニル基を、nは0~2の整数である)で表されるオルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物および/または該オルガノシランと、(b) 加水分解性基および/または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基を重合体中に有するシリル基含有ビニル系重合体を主成分とする、シーリング材またはパテ材の表面塗布用のコーティング組成物、及びこのコーティング組成物が充填されたエアゾール缶。

られる加水分解物の群から選ばれた少なくとも1種を含有する上記〔1〕に記載のコーティング組成物。

〔3〕(d) 平均粒径0.01~10μmの金属酸化物の微粒子を含有する上記〔1〕または〔2〕に記載のコーティング組成物。

〔4〕(a) 下記一般式(1)



(式中、R¹は、2個存在するときは同一または異なり、炭素数1~8の有機基を示し、R²は、同一または異なり、炭素数1~5のアルキル基、炭素数1~6のアシル基またはフェニル基を示し、nは0~2の整数である)で表されるオルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物および該オルガノシランの縮合物の群から選ばれた少なくとも1種、ならびに(b)加水分解性基および/または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基を重合体1分子中に少なくとも1個有するシリル基含有ビニル系重合体を主成分とするコーティング組成物が充填されたエアゾール缶。

〔5〕コーティング組成物が、(c)金属アルコレート、金属アルコレートとβ-ジケトン類および/またはβ-ケトエステル類との反応で得られるキレート化合物、ならびに該金属アルコレートおよび/またはキレート化合物を水と反応させて得られる加水分解物の群から選ばれた少なくとも1種を含有する上記〔4〕に記載のエアゾール缶。

〔6〕コーティング組成物が、(d)平均粒径0.01~10μmの金属酸化物の微粒子を含有する上記〔4〕または〔5〕に記載のエアゾール缶。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明のコーティング組成物は、上記一般式(1)で表される(a)オルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物および該オルガノシランの縮合物の群から選ばれた少なくとも1種と(b)シリル基含有ビニル系重合体、さらに必要に応じて、これらと上記(c)成分および/または(d)成分を主成分とし、シーリング材、パテ材のコーティング用途に有用である。

【0006】上記一般式(1)で表されるオルガノシラン(以下「(a')オルガノシラン」ともいう)において、R¹は、1分子中に2個存在するときは同一または異なり、炭素数1~8の有機基である。該有機基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-ブロピル基等のアルキル基、そのほかアーロロプロピル基、ビニル基、3, 3, 3-トリフロロプロピル基、アーチリドキシプロピル基、アーメタクリルオキシプロピル基、アーメルカブトプロピル基、フェニル基、3, 4-エポキシクロヘキシルエチル基等が挙げられる。また、一般式(1)で表される(a')オルガノシランにおいて、R²は、同一または異なり、炭素数1~5のアルキル基または炭素数1~6のアシル基もしくは

フェニル基である。R²の炭素数1~5のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-ブロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基等を挙げることができ、炭素数1~6のアシル基としては、例えばアセチル基、ブロピオニル基、ブチリル基、バレリル基、カブロイル基等を挙げができる。

【0007】上記一般式(1)において、nは0~2の整数であり、nが3以上では、高分子量化することができないので、本発明の(a')オルガノシランとしては不適当である。nは、好ましくは1または0、さらに好ましくは0である。ここで、(a')オルガノシランにおいて、nが0であるオルガノシランの具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-アロボキシシラン、テトラ-i-アロボキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラアセチルオキシシラン、テラフェノキシシラン等を挙げができる。これらの(a')オルガノシランのうち、テトラアルコキシシラン類が好ましく、さらに好ましくはテトラメトキシシラン、テラエトキシシランである。これらのオルガノシランは、単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0008】また、一般式(1)において、nが1であるオルガノシランの具体例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n-ブロピルトリメトキシシラン、n-ブロピルトリエトキシシラン、i-アロビルトリエトキシシラン、i-アロビルトリエトキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、n-ペンチルトリメトキシシラン、n-ペンチルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロビルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロビルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロビルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロビルトリエトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-

(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリルオキシプロビルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリルオキシプロビルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、3-クロロプロビルトリメトキシシラン、3-クロロプロビルトリエトキシシラン、3-トリフロロプロビルトリメトキシシラン、3, 3, 3-トリフロロプロビルトリエトキシシラン、3-アミノプロビルトリメトキシシラン、3-アミノプロビルトリエトキシシラン、2-ヒドロキシエチルトリメトキシ

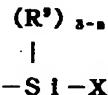
シラン、2-ヒドロキシエチルトリエトキシシラン、2-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、3-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、3-ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メルカブトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカブトプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアートプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアートプロピルトリエトキシシラン、3-ウレアドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレアドプロピルトリエトキシシラン等のトリアルコキシシラン類のほか、メチルトリニアセチルオキシシラン、メチルトリフェノキシシラン等を挙げることができる。上記一般式(1)のnが1であるオルガノシランは、単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0009】さらに、一般式(1)のnが2であるオルガノシランの具体例としては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジ-n-プロピルジメトキシシラン、ジ-n-プロピルジエトキシシラン、ジ-i-プロピルジメトキシシラン、ジ-i-プロピルジエトキシシラン、ジ-n-ブチルジメトキシシラン、ジ-n-ブチルジエトキシシラン、n-ペンチル・メチルジメトキシシラン、n-ペンチル・メチルジエトキシシラン、シクロヘキシル・メチルジメトキシシラン、シクロヘキシル・メチルジエトキシシラン、フェニル・メチルジメトキシシラン、フェニル・メチルジエトキシシラン、ジ-n-ペンチルジメトキシシラン、ジ-n-ペンチルジエトキシシラン、ジ-n-ヘキシルジメトキシシラン、ジ-n-ヘキシルジエトキシシラン、ジ-n-ヘプチルジメトキシシラン、ジ-n-ヘプチルジエトキシシラン、ジ-n-オクチルジメトキシシラン、ジ-n-オクチルジエトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン等のジアルコキシシラン類のほか、ジメチルジアセチルオキシシラン、ジメチルジフェノキシシラン等を挙げることができる。これらの一般式(1)のnが2であるオルガノシランは、単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。上記(a')オルガノシランのうち、好ましくは40モル%以上、さらに好ましくは50モル%以上が、Si(OR²)₄である場合が望ましい。また、上記R²としては、好ましくはアルキル基、アシル基であり、さらに好ましくはアルキル基であり、これにより、本発明の目的とする一段と優れたコーティング組成物が得られる。

【0010】本発明のコーティング組成物に配合される(a)成分は、既に述べたように、上記(a')オルガノシラン、(a')オルガノシランの加水分解物、及び(a')オルガノシランの縮合物から選択された少なくとも1種である。即ち、(a)成分は、これら3種の内

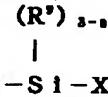
の1種だけでもよいし、任意の2種の混合物であってもよいし、3種類すべてを含んだ混合物であってもよい。ここで、上記(a')オルガノシランの加水分解物は、(a')オルガノシランに2~4個含まれるOR²基がすべて加水分解されている必要はなく、例えば1個だけが加水分解されているもの、2個以上が加水分解されているもの、あるいはこれらの混合物であってもよい。また、上記(a')オルガノシランの縮合物は、(a')オルガノシランの加水分解物のシラノール基が縮合してSi-O-Si結合を形成したものであるが、本発明では、シラノール基がすべて縮合している必要はなく、僅かな一部のシラノール基が縮合したもの、縮合の程度が異なっているものの混合物等をも包含した概念である。

【0011】次に、本発明に用いられる(b)シリル基含有ビニル系重合体は、主鎖がビニル系重合体からなり、好ましくは末端あるいは側鎖に、加水分解性基および/または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基を重合体1分子中に少なくとも1個、好ましくは2個以上含有するものであり、該シリル基の多くは、下記一般式



(式中、Xはハロゲン原子、アルコキシ基、アシロキシ基、アミノキシ基、フェノキシ基、チオアルコキシ基、アミノ基等の加水分解性基および/または水酸基、R⁹は、水素原子、炭素数1~10のアルキル基、または炭素数1~10のアラルキル基、nは1~3の整数である)で表される。

【0012】(b)シリル基含有ビニル系重合体は、(イ)ヒドロシラン化合物を炭素-炭素二重結合を有するビニル系重合体と反応させることにより製造してもよく、また(ロ)下記一般式



(ただし、X、R⁹、nは、上記と同じ、R¹⁰は重合性二重結合を有する有機基である)で表されるシラン化合物と、各種ビニル系化合物とを重合することにより製造

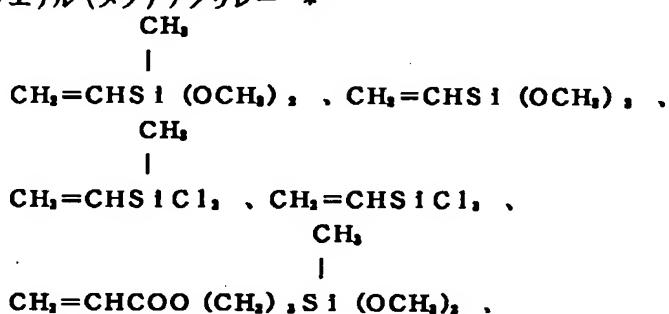
してもよく、その製造方法は限定されるものではない。【0013】ここで、上記(イ)で示される製造方法で使用されるヒドロシラン化合物としては、例えばメチルジクロルシラン、トリクロルシラン、フェニルジクロルシラン等のハロゲン化シラン類；メチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、フェニルジメトキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン等のアルコキシシラン類；メチルジアセトキシシラン、フェニルジエトキシシラン、トリエトキシシラン等のアシロキシシラン類；メチルジアミノキシシラン、トリアミノキシシラン、ジメチルアミノキシシラン、トリアミノシ

ラン等のアミノシラン類が挙げられる。

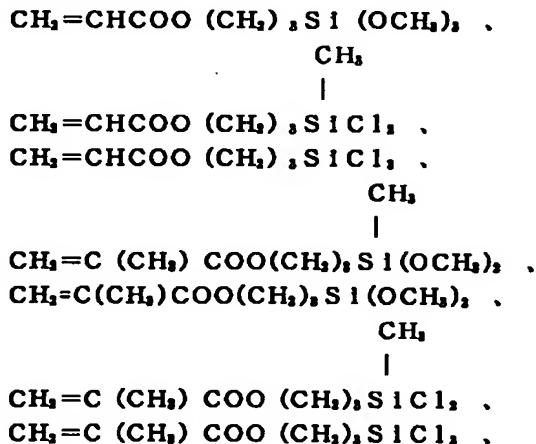
【0014】また、(イ)で示される製造方法で使用されるビニル系重合体としては、水酸基を含むビニル系重合体を除く以外に特に限定はなく、例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、シクロヘキシル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル；(メタ)アクリル酸、イタコン酸、フマル酸等のカルボン酸および無水マレイン酸等の酸無水物；グリシジル(メタ)アクリレート等のエポキシ化合物；ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレー*

*ト、アミノエチルビニルエーテル等のアミノ化合物；(メタ)アクリルアミド、イタコン酸ジアミド、 α -エチルアクリルアミド、クロトンアミド、フマル酸ジアミド、マレイン酸ジアミド、N-ブロトキシメチル(メタ)アクリルアミド等のアミド化合物；アクリロニトリル、ステレン、 α -メチルステレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等から選ばれるビニル系化合物を共重合したビニル系重合体が好ましい。

【0015】一方、(ロ)で示される製造方法で使用されるシラン化合物としては、例えば

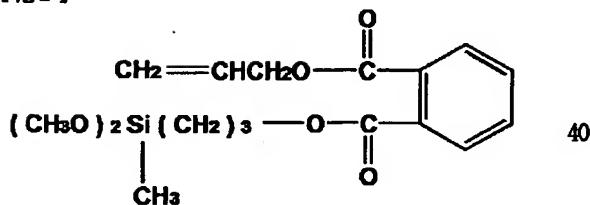


【0016】



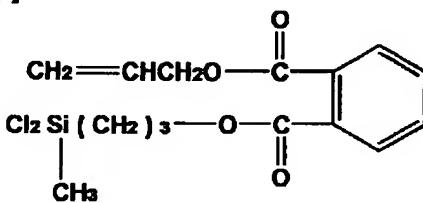
【0017】

【化1】



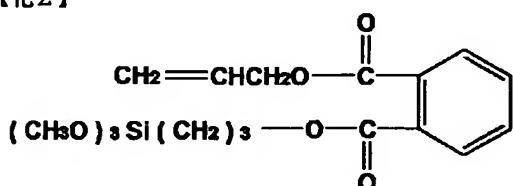
※【0019】

【化3】



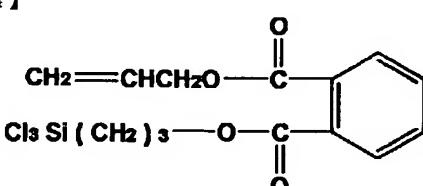
【0018】

【化2】



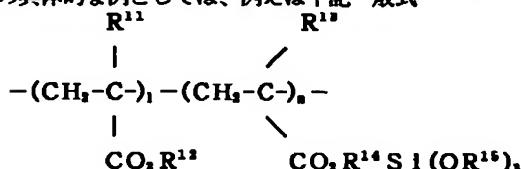
【0020】

【化4】



【0021】等が挙げられる。また、(ロ)で示される製造方法で使用されるビニル系化合物としては、上記(イ)の製造方法でビニル系重合体の重合時に用いられるビニル系化合物を使用することが可能であるが、かかる(イ)の製造方法に記載された以外に、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシビニルエーテル、N-メチロールアクリルアミド等の水酸基を含むビニル系化合物を挙げることもできる。

【0022】以上のようなシリル基含有ビニル系重合体の具体的な例としては、例えば下記一般式



式中、R¹¹は水素原子またはメチル基、R¹²はメチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基等の炭素数1~6のアルキル基、R¹³はR¹¹と同様であり、R¹⁴はメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等の炭素数1~4のアルキレン基、R¹⁵はR⁹と同様であり、m/(1+m)=0.01~0.4、好ましくは0.02~0.2である)で表されるトリアルコキシリル基含有アクリル重合体を挙げることができる。このシリル基含有ビニル系重合体の数平均分子量は、好ましくは2,000~100,000、さらに好ましくは4,000~50,000である。なお、上記数平均分子量は、一般的なGPC法により測定されたポリスチレン換算値である。

【0023】以上のような本発明に使用される(b)シリル基含有ビニル系重合体の具体例としては、鐘淵化学工業(株)製、カネカゼムラック等が挙げられる。

(b)シリル基含有ビニル系重合体の組成物中の割合は、(a)成分100重量部に対し、2~2,000重量部、好ましくは5~900重量部、さらに好ましくは10~400重量部である。2重量部未満では、得られる塗膜の柔軟性が乏しく、クラックが入りやすくなり、耐候性、防汚性、耐水性に劣る。一方、2,000重量部を超えると、得られる塗膜の緻密性が低くなり、防汚性に劣る。

【0024】本発明のコーティング組成物には、上記(a)成分と(b)成分以外に、縮合用の公知の触媒を用いることができる。この触媒としては、好ましくは(c)金属アルコレート、金属アルコレートとβ-ジケトン類および/またはβ-ケトエステル類との反応で得られるキレート化合物、ならびに該金属アルコレートおよび/またはキレート化合物を水と反応させて得られる加水分解物の群から選ばれた少なくとも1種を添加することが好ましい。(c)成分のうち、金属アルコレート

10
は、(a)成分と(b)成分との共縮合体を形成する作用をなすものと考えられる。上記金属アルコレートとしては、例えば、一般式M(OR¹⁶)_p(R¹⁷COCH₂COR¹⁸)_q[式中、Mは金属原子、R¹⁶~R¹⁷は、同一または異なり、炭素数1~6のアルキル基、R¹⁸は炭素数1~6のアルキル基または炭素数1~16のアルコキシ基を示し、p、qは0~4の整数であり、(p+q)=Mの原子価である]で表される化合物が挙げられる。
 20 【0025】(c)成分の金属アルコレート中のR¹⁶およびR¹⁷は、同一または異なり、炭素数1~6のアルキル基、具体的にはエチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、フェニル基等である。また、R¹⁸は、上記と同様の炭素数1~6のアルキル基のほか、炭素数1~16のアルコキシ基、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ラウリル基、ステアリル基等である。
 20 【0026】これらの(c)成分の金属アルコレート、金属アルコレートとβ-ジケトン類および/またはβ-ケトエステル類との反応で得られるキレート化合物の具体例としては、テトラブトキシジルコニウム、トリ-n-ブトキシエチルアセトアセテートジルコニウム、ジ-n-ブトキシビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、n-ブトキシトリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(n-プロピルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(アセチルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム等のジルコニウム化合物；ジイソプロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタニウム、ジイソプロポキシ・ビス(アセチルアセテート)チタニウム、ジイソプロポキシ・ビス(アセチルアセテート)チタニウム、テトラ-i-ブロキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン、テトラ-t-ブトキシチタン、テトラキス(2-エチルヘキシルオキシ)チタン等のチタン化合物；ジイソプロポキシエチルアセトアセテートアルミニウム、ジイソプロポキシアセチルアセトナートアルミニウム、イソプロポキシビス(エチルアセテート)アルミニウム、イソプロポキシビス(アセチルアセトナート)アルミニウム、トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、トリス(アセチルアセトナート)アルミニウム、モノアセチルアセトナート・ビス(エチルアセトアセテート)アルミニウム等のアルミニウム化合物等が挙げられる。これらの金属アルコレートのうち好ましいものは、トリ-n-ブトキシエチルアセトアセテートジルコニウム、ジイソプロポキシビス(アセチルアセトナート)チタニウム、ジイソプロポキシエチルアセトアセテートアルミニウム、トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウムである。これらは、
 40
 50

11

1種単独あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。なお、金属アルコレート、金属アルコレートと β -ジケトン類および/または β -ケトエステル類との反応で得られるキレート化合物としては、これらの化合物の加水分解物を使用することもできる。

【0027】(c)成分中の金属アルコレートの組成物中の割合は、(a)成分(オルガノシラン換算)100重量部に対し、好ましくは0.01~100重量部、さらに好ましくは0.5~50重量部である。0.01重量部未満では、(a)成分と(b)成分との共縮合体の生成が不充分であり、充分な塗膜の強度が得られない。一方、100重量部を超えると、組成物の保存安定性が悪化し、また得られる塗膜にクラックが発生する場合があり好ましくない。

【0028】また、(c)成分のうち、 β -ジケトン類および/または β -ケトエステル類としては、一般式 $R^{17}COCH_2COR^{18}$ (式中、 R^{17} 、 R^{18} は上記に同じ)で表される化合物が挙げられる。この(c)成分を構成する β -ジケトン類および/または β -ケトエステル類は、本発明の組成物の安定性向上剤として作用するものである。すなわち、上記(a)成分と(b)成分を主成分とする組成物中に存在する上記金属アルコレート(ジルコニウム、チタニウムおよび/またはアルミニウム化合物)中の金属原子に配位することにより、これらの金属キレート化合物による(a)成分と(b)成分の縮合反応をコントロールする作用をし、得られる組成物の保存安定性を向上させる作用をなすものと考えられる。 β -ジケトン類および/または β -ケトエステル類を構成する R^{17} および R^{18} は、上記金属アルコレートを構成する R^{17} および R^{18} と同様である。

【0029】この β -ジケトン類および/または β -ケトエステル類の具体例としては、アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸-n-ブロピル、アセト酢酸-i-ブロピル、アセト酢酸-n-ブチル、アセト酢酸-sec-ブチル、アセト酢酸-t-ブチル、2,4-ヘキサンジオン、2,4-ヘプタンジオン、3,5-ヘアタンジオン、2,4-オクタンジオン、2,4-ノナンジオン、5-メチル-ヘキサンジオン等を挙げることができる。これらのうち、アセト酢酸エチルおよびアセチルアセトンが好ましく、特にアセチルアセトンが好ましい。これらの β -ジケトン類および/または β -ケトエステル類は、1種単独または2種以上を混合して使用することもできる。この β -ジケトン類および/または β -ケトエステル類は、上記金属アルコレート1モルに対し、好ましくは2モル以上、さらに好ましくは3~20モルであり、2モル未満では得られる組成物の保存安定性に劣るものとなる。

【0030】本発明のコーティング組成物には、塗布後の塗膜の光沢を調節するために、(d)粒子を添加する

12

ことができる。粒子の平均粒径は、好ましくは0.01~30μm、より好ましくは0.05~20μm、さらに好ましくは0.05~10μmである。平均粒径が0.01μm未満であると、光沢の調節が不十分であり、一方10μmを超えると塗膜強度が低下する。本発明の組成物には、(d)粒子として無機粒子および有機粒子のいずれも用いることができる。無機粒子としては、例えばコロイド状シリカ、コロイド状アルミナを好ましく挙げることができる。上記コロイド状シリカは、

10 Snoverテックス、イソプロパノールシリカゾル、メタノールシリカゾル(以上、日産化学工業(株)製);カタロイド、オスカル(以上、触媒化成工業(株)製);Ludex(米国デュポン社製);Sytone(米国モンサント社製);Nalcoag(米国ナルコケミカル社製)の商品名で市販されている。上記コロイド状アルミナは、例えば合成アルミナ、ペーマイト、擬ペーマイト等を使用することができる。このようなコロイド状アルミナは、例えばアルミナゾル100、アルミナゾル520(以上、日産化学工業(株)製)等の名称で市販されている。これらコロイド状シリカ、コロイド状アルミナ等の無機粒子は、1種単独あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。有機粒子としては、各種の重合体粒子を用いることができる。

【0031】本発明のコーティング組成物は、有機溶媒を使用することができる。好ましくは親水性有機溶媒である。ここで、上記親水性有機溶媒としては、例えば1価アルコールまたは2価アルコールを挙げることができ、このうち1価アルコールとしては炭素数1~8の飽和脂肪族アルコールが好ましい。これらのアルコール類の具体例としては、メタノール、エタノール、n-ブロパノール、i-ブロパノール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル等を挙げることができる。

【0032】親水性有機溶媒の使用量は、組成物の全固体濃度が好ましくは60重量%以下となるように用いられる。例えば、薄膜形成を目的に用いられる場合は、通常、5~40重量%、好ましくは10~30重量%であり、また厚膜形成を目的に使用する場合には、通常、20~50重量%、好ましくは30~45重量%である。組成物の全固体濃度が60重量%を超えると、組成物の保存安定性が低下する傾向にある。なお、有機溶媒としては、上記の親水性有機溶媒が好ましいが、親水性有機溶媒以外に、例えばベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類等も使用できる。

【0033】なお、本発明のコーティング組成物は、上記(a)成分と(b)成分を主成分とするが、通常、(a)成分と(b)成分を含有する組成物を調製する際に、水が、(a)成分を構成するオルガノシランに添加される。水の使用量は、(a)成分(オルガノシラン換算)1モルに対して、通常、0.1~1モル、好ましくは0.3~0.7モル程度である。

【0034】本発明のコーティング組成物は、上記(a)成分と(b)成分を、親水性有機溶媒中で、加水分解および/または縮合することができる。この際、反応条件は、温度は20~100°C、好ましくは30~80°C、反応時間は0.1~20時間、好ましくは1~10時間である。また、縮合物の重量平均分子量は、一般的なGPC法によるポリスチレン換算値で、通常、500~100万、好ましくは1,000~10万である。

【0035】なお、本発明のコーティング組成物には、得られる塗膜の着色、厚膜化、下地への耐候性、防蝕性の付与、耐熱性等の諸特性を発現させるために、別途、(g)充填材を添加・分散させることも可能である。ただし、(g)充填材は、上記(c)成分を除く。この

(g)充填材としては、例えば有機顔料、無機顔料等の非水溶性の顔料または顔料以外の、粒子状、纖維状もしくは鱗片状の金属および合金ならびにこれらの酸化物、水酸化物、炭化物、窒化物、硫化物等が挙げられる。この(g)充填材の具体例としては、粒子状、纖維状もしくは鱗片状の、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、銀、亜鉛、フェライト、カーボンブラック、ステンレス鋼、二酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化クロム、酸化マンガン、酸化鉄、酸化ジルコニア、酸化コバルト、合成ムライト、水酸化アルミニウム、水酸化鉄、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素、クレー、ケイソウ土、消石灰、石膏、タルク、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、雲母、亜鉛錫、クロム錫、コバルト錫、ビリジアン、ギネー錫、コバルトクロム錫、シェーレ錫、錫土、マンガン錫、ピグメントグリーン、群青、紺青、ピグメントグリーン、岩群青、コバルト青、セルリアンブルー、ホウ酸銅、モリブデン青、硫化銅、コバルト紫、マルス紫、マンガン紫、ピグメントバイオレット、亜酸化鉛、鉛酸カルシウム、ジンクエロー、硫化鉛、クロム黄、黄土、カドミウム黄、ストロンチウム黄、チタン黄、リサージ、ピグメントエロー、亜酸化銅、カドミウム赤、セレン赤、クロムバーミリオン、ベンガラ、亜鉛白、アンチモン白、塩基性硫酸鉛、チタン白、リトボン、ケイ酸鉛、酸化ジルコン、タングステン白、鉛亞鉛華、バンチソン白、フタル酸鉛、マンガン白、硫酸鉛、黒鉛、ボーン黒、ダイヤモンドブラック、サーマトミック黒、植物性黒、チタン酸カリウムウィスカ、二硫化モリブデン等が挙げられる。

【0036】これらの(g)充填材の平均粒径または平

均長さは、通常、50~50,000nm、好ましくは100~5,000nmである。

【0037】本発明のコーティング組成物には、上記した成分の他に、例えば有機スズ化合物等の公知の硬化促進剤、帯電防止剤、紫外線防止剤、可塑剤、滑剤、着色剤等の添加剤を配合することができる。

【0038】本発明のコーティング組成物は、シリコン系、ポリサルファイト系、ポリウレタン系、合成ゴム系、エポキシ系、アクリル系等のシーリング材、あるいは10バテ材の表面塗布用に好ましく使用される。本発明のコーティング組成物をシーリング材、バテ材の表面に塗布する方法は、例えば刷毛塗り、スプレー、ブレードコーティング、ロールコーティング等が挙げられ、好ましくはスプレー塗布である。

【0039】本発明のコーティング組成物は、エアゾール缶の塗布成分として用いられる。エアゾール缶は手軽に塗布を行なうことができ、塗布作業性に優れ、シーリング材、バテ材以外の基材表面にも作業性良く塗布することができる。

20 【0040】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中、部および%は、特に断らないかぎり、重量基準である。実施例および比較例中の各種評価は、次のようにして行なった。

(1) 密着性: JIS K 5400に準拠した基盤目テストにより、テープ剥離試験を3回繰り返し、基盤目100個中の接着個数の平均値で評価した。

(2) 硬度: JIS K 5400に準拠した鉛筆硬度を測定した。

(3) 耐候性: JIS K 5400に準拠し、ウェザーメーターにより3,000時間照射試験を行って、塗膜の状態を目視により評価した。

(4) 耐温水性: 試験片を、60°Cの温水中に14日間浸漬したのち、塗膜の状態を目視および光学顕微鏡により観察し、下記基準で評価した。

◎: クラックの発生なし

○: 目視で観察されないミクロクラックが発生

×: 目視で観察されるクラックが発生

(5) 耐汚染性: 試験片を、屋外で南面45度の角度に1年間暴露したのち、塗膜の表面状態を目視にて観察し、下記基準で評価した。○: 汚染なし

△: 少汚染している

×: 汚染が著しい

【0041】参考例1(シリル基含有ビニル重合体の合成)

還流冷却器、攪拌機を備えた反応器に、メチルメタクリレート70部、n-ブチルアクリレート40部、アーメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン20部、アクリル酸5部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート13

部、1,1,1-トリメチルアミンメタクリルイミド2部および*i*-プロピルアルコール130部を加えて混合したのち、攪拌しながら80℃に加温し、この混合物にアソビスイソバレロニトリル4部をキシレン10部に溶解した溶液を30分間かけて滴下したのち、80℃で5時間反応させて、固体分濃度50%のビニル系重合体の溶液を得た。このビニル系重合体(II)は、数平均分子量が12,000であり、重合体1分子当たり平均6個のシリル基を有していた。

【0042】<エアーゾール缶の製造方法>下記実施例4~8および比較例4、5において、各コーティング組成物240m¹と充填ガス(ジメチルエーテル)240m¹を缶に充填し、エアーゾール缶とした。

【0043】実施例1

攪拌機、還流冷却器を備えた反応器に、オルガノシランとしてメチルトリメトキシシラン100部、ジメチルジメトキシシラン50部、参考例1で得たシリル基含有ビニル重合体50部、金属キレート化合物として*i*-プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム20部をイソプロピルアルコール10部に溶解した溶液を供給、混合したのち、イオン交換水15部を加え、60℃で4時間反応させた。次いで、この反応生成物を室温まで冷却し、 β -ケト化合物としてアセチルアセトン20部を添加して、全固体分濃度35%のコーティング組成物を得た。次に試験板として、70×150mmカットした2枚の建築物パネル板の目地部を作り、その隙間に変性シリコン系シーリング材(1成分系、商品名:SRシールS70、サンライズMSI社製)を充填した。更に上記コーティング組成物を乾燥重量10g/m²をエースプレーにより、シーリング材表面に塗布した。塗布後、室温下に10日放置し形成された塗膜について密着性、硬度、耐候性、耐温水性、耐汚染性の評価を行った。結果を表1に示した。

【0044】実施例2

攪拌機、還流冷却器を備えた反応器に、オルガノシランとしてメチルトリメトキシシラン100部、ジメチルジメトキシシラン50部、参考例1で得たシリル基含有ビニル重合体50部、平均粒径0.1μmのコロイド状シリカ(イソプロパノールシリカゾル)50部、更に金属キレート化合物として*i*-プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム20部をイソプロピルアルコール10部に溶解した溶液を供給、混合したのち、イオン交換水15部を加え、60℃で4時間反応させた。次いで、この反応生成物を室温まで冷却し、 β -ケト化合物としてアセチルアセトン20部を添加して、全固体分濃度35%のコーティング組成物を得た以外は、実施例1と同様にして試験片を作成し、塗膜について諸特性を評価した。結果を表1に示した。

【0045】実施例3

攪拌機、還流冷却器を備えた反応器に、オルガノシラン

としてメチルトリメトキシシラン100部、ジメチルジメトキシシラン50部、参考例1で合成したシリル基含有ビニル重合体50部、平均粒径0.1μmのコロイド状アルミナ(アルミナゾル-100;日産化学製)50部、更に金属キレート化合物として*i*-プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム20部をイソプロピルアルコール10部に溶解した溶液を供給、混合したのち、イオン交換水15部を加え、60℃で4時間反応させた。次いで、この反応生成物を室温まで冷却し、 β -ケト化合物としてアセチルアセトン20部を添加して、全固体分濃度35%のコーティング組成物を得た。シーリング材をバテ材に変更した以外は実施例1と同様の試験片を作成し、諸特性を評価した。結果を表1に示した。

【0046】実施例4

攪拌機、還流冷却器を備えた反応器に、オルガノシランとしてメチルトリメトキシシラン100部、ジメチルジメトキシシラン50部、参考例1で得たシリル基含有ビニル重合体50部、金属キレート化合物として*i*-プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム20部をイソプロピルアルコール10部に溶解した溶液を供給、混合したのち、イオン交換水15部を加え、60℃で4時間反応させた。次いで、この反応生成物を室温まで冷却し、 β -ケト化合物としてアセチルアセトン20部を添加して、全固体分濃度35%のコーティング組成物を得た。次に試験板として、70×150mmカットした2枚の建築物パネル板の目地部を作り、その隙間にシリコン系シーリング材を充填した。更に上記コーティング組成物を乾燥重量10g/m²をエアーゾール缶により、シーリング材表面に塗布した。塗布後、室温下に10日放置し形成された塗膜について実施例1と同様にして、諸特性を評価した。結果を表1に示した。

【0047】実施例5

攪拌機、還流冷却器を備えた反応器に、オルガノシランとしてメチルトリメトキシシラン100部、ジメチルジメトキシシラン50部、参考例1で得たシリル基含有ビニル重合体50部、平均粒径0.1μmのコロイド状シリカ(イソプロパノールシリカゾル)50部、金属キレート化合物として*i*-プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム20部をイソプロピルアルコール10部に溶解した溶液を供給、混合したのち、イオン交換水15部を加え、60℃で4時間反応させた。次いで、この反応生成物を室温まで冷却し、 β -ケト化合物としてアセチルアセトン20部を添加して、全固体分濃度35%のコーティング組成物を得た。次に試験板として、70×150mmにカットしたアクリルエマルジョン塗料で塗装した建築物パネル板に上記コーティング組成物をエアーゾール缶により、乾燥重量10g/m²で塗布した。塗布後、室温下に10日放置し形成された塗膜について実施例1と同様にして、諸特性を評価した。

結果を表2に示した。

【0048】実施例6

攪拌機、還流冷却器を備えた反応器に、オルガノシランとしてメチルトリメトキシシラン100部、ジメチルジメトキシシラン50部、参考例1で得たシリル基含有ビニル重合体50部、平均粒径0.1μmのコロイド状アルミナ（アルミナゾルー100:日産化学製）50部、更に金属キレート化合物としてジーアプロボキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム20部をイソプロピルアルコール10部に溶解した溶液とを供給、混合したのち、イオン交換水15部を加え、60℃で4時間反応させた。次いで、この反応生成物を室温まで冷却し、β-ケト化合物としてアセチルアセトン20部を添加して、全固形分濃度35%のコーティング組成物を得た。シーリング材をバテ材に変更し、エアーゾール缶で塗布した以外は実施例1と同様の試験片を得た。塗布後、室温下に10日放置し形成された塗膜について実施例1と同様にして、諸特性を評価した。結果を表2に示した。

【0049】実施例7

攪拌機、還流冷却器を備えた反応器に、オルガノシランとしてメチルトリメトキシシラン100部、ジメチルジメトキシシラン50部、参考例1で得たシリル基含有ビニル重合体50部、平均粒径0.1μmのコロイド状シリカ（イソプロパノールシリカゾル）50部、金属キレート化合物としてジーアプロボキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム20部をイソプロピルアルコール10部に溶解した溶液とを供給、混合したのち、イオン交換水15部を加え、60℃で4時間反応させた。次いで、この反応生成物を室温まで冷却し、β-ケト化合物としてアセチルアセトン20部を添加して、全固形分濃度35%のコーティング組成物を得た。次に試験板として、70×150mmにカットしたAB S板に上記コーティング組成物をエアーゾール缶により、乾燥重量で10g/m²塗布した。塗布後、室温下に10日放置し形成された塗膜について実施例1と同様にして、諸特性を評価した。結果を表2に示した。

【0050】実施例8

攪拌機、還流冷却器を備えた反応器に、オルガノシランとしてメチルトリメトキシシラン100部、ジメチルジメトキシシラン50部、参考例1で得たシリル基含有ビニル重合体50部、平均粒径0.1μmのコロイド状アルミナ（アルミナゾルー100:日産化学製）50部、金属キレート化合物としてジーアプロボキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム20部をイソプロピルアルコール10部に溶解した溶液を供給、混合したのち、イオン交換水15部を加え、60℃で4時間反応させた。次いで、この反応生成物を室温まで冷却し、β-ケト化合物としてアセチルアセトン20部を添加して、全固形分濃度35%のコーティング組成物を得た。次に試験板として、70×150mmにカットしたコンクリー

トモルタル板に、上記コーティング組成物をエアーゾール缶により、乾燥重量で10g/m²塗布した。塗布後、室温下に10日放置し形成された塗膜について実施例1と同様にして、諸特性を評価した。結果を表2に示した。

【0051】比較例1

攪拌機、還流冷却器を備えた反応器に、オルガノシランとしてメチルトリメトキシシラン100部、ジメチルジメトキシシラン50部、金属キレート化合物としてジーアプロボキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム20部を供給、混合したのち、イオン交換水15部を加え、60℃で4時間反応させた。次いで、この反応生成物を室温まで冷却し、β-ケト化合物としてアセチルアセトン20部を添加して、全固形分濃度35%のコーティング組成物を得た。次に試験板として、70×150mmにカットした2枚の建築物パネル板の目地部を作り、その隙間にシリコーン系シーリング材を充填した。更に上記コーティング組成物を乾燥重量10g/m²をエアースプレーにより、シーリング材表面に塗布した。塗布後、室温下に10日放置し形成された塗膜について実施例1と同様にして、諸特性を評価した。結果を表3に示した。

【0052】比較例2

攪拌機、還流冷却器を備えた反応器にオルガノシランとしてメチルトリメトキシシラン100部、ジメチルジメトキシシラン50部、平均粒径0.1μmのコロイド状シリカ（イソプロパノールシリカゾル）50部、平均粒径0.1μmのコロイド状アルミナ（アルミナゾルー100:日産化学製）50部、更に金属キレート化合物としてジーアプロボキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム20部を供給、混合したのち、イオン交換水15部を加え、60℃で4時間反応させた。次いで、この反応生成物を室温まで冷却し、β-ケト化合物としてアセチルアセトン20部を添加して、全固形分濃度35%のコーティング組成物を得た以外は、実施例1と同様にして試験片を得、塗膜について諸特性を評価した。結果を表3に示した。

【0053】比較例3

攪拌機、還流冷却器を備えた反応器にオルガノシランとしてメチルトリメトキシシラン100部、ジメチルジメトキシシラン50部、金属キレート化合物としてジーアプロボキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム20部をイソプロピルアルコール10部に溶解した溶液を供給、混合したのち、イオン交換水15部を加え、60℃で4時間反応させた。次いで、この反応生成物を室温まで冷却し、β-ケト化合物としてアセチルアセトン20部を添加して、全固形分濃度35%のコーティング組成物を得た。シーリング材をバテ材に変更した以外は実施例1と同様の試験片を得た。次に試験板として、70×150mmにカットした2枚の建築物パネル板の目地

19

部を作り、その隙間にシリコーン系シーリング材を充填した。更に上記コーティング組成物をエアーゾール缶により、シーリング材表面に乾燥重量で10 g/m²塗布した。塗布後、室温下に10日放置し形成された塗膜について実施例1と同様にして、諸特性を評価した。結果を表3に示した。

【0054】比較例4

攪拌機、還流冷却器を備えた反応器にオルガノシランとしてメチルトリメトキシシラン100部、ジメチルジメトキシシラン50部、平均粒径0.1 μmのコロイド状シリカ（イソプロパノールシリカゾル）50部、金属ケレート化合物としてジ- i-プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム20部を供給、混合したのち、イオン交換水15部を加え、60°Cで4時間反応させた。次いで、この反応生成物を室温まで冷却し、β-ケト化合物としてアセチルアセトン20部を添加して、全固形分濃度35%のコーティング組成物を得た。次に試験板として、70×150 mmにカットしたコンクリートモルタル板に上記コーティング組成物をエアーゾール缶により、乾燥重量で10 g/m²塗布した。塗布後、室温下に10日放置し形成された塗膜について実施例1と同様にして、諸特性を評価した。結果を表3に示した。

10 10日放置し形成された塗膜について実施例1と同様* 20

20

*にして、諸特性を評価した。結果を表3に示した。

【0055】比較例5

攪拌機、還流冷却器を備えた反応器にオルガノシランとしてメチルトリメトキシシラン100部、ジメチルジメトキシシラン50部、平均粒径0.1 μmのコロイド状シリカ（イソプロパノールシリカゾル）50部、金属ケレート化合物としてジ- i-プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム20部を供給、混合したのち、イオン交換水15部を加え、60°Cで4時間反応させた。次いで、この反応生成物を室温まで冷却し、β-ケト化合物としてアセチルアセトン20部を添加して、全固形分濃度35%のコーティング組成物を得た。次に試験板として、70×150 mmにカットしたコンクリートモルタル板に上記コーティング組成物をエアーゾール缶により、乾燥重量で10 g/m²塗布した。塗布後、室温下に10日放置し形成された塗膜について実施例1と同様にして、諸特性を評価した。結果を表3に示した。

【0056】

【表1】

	実施例			
	1	2	3	4
基材	シリコーン系 シーリング材	同上	バテ材	実施例1 と同じ
塗布方法	スプレー塗装	同上	同上	エアーゾール缶 での塗布
コーティング組成物(部)				
ケルリトリメトキシラン	100	100	100	100
ジメチルトリメトキシラン	50	50	50	50
コロイド状シリカ	0	50	0	0
コロイド状アクリル	0	0	50	0
シリカ含有ビニル系樹脂	50	50	50	50
イオン交換水	15	15	15	15
イソプロピルアセト	10	10	10	10
金属ケレート化合物	20	20	20	20
アセチルセトン	20	20	20	20
評価				
密着性	100	100	100	100
硬度	H	3H	3H	H
耐候性	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
耐湿水性	O	O	O	O
耐汚染性	O	O	O	O

【0057】

※ ※ 【表2】

21

22

	実　施　例			
	5	6	7	8
基材	アクリル樹脂 ゴム塗膜	パテ材	ABS材	コンクリート材
塗布方法	エアーポンプ での塗布	同左	同左	同左
コーティング組成物(部)				
ガリガリトキシラン	100	100	100	100
ジメチルメタキシラン	50	50	50	50
コロナ状シリカ	50	0	50	0
コロナ状アクリ	0	50	0	50
シリカ含有ビニル系樹脂	50	50	50	50
イオン交換水	15	15	15	15
シリカアクリル酸	10	10	10	10
金属ケレート化合物	20	20	20	20
アクリルセトン	20	20	20	20
評価				
密着性	100	100	100	100
硬度	3H	3H	2H	2H
耐候性	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
耐温水性	○	○	○	○
耐汚染性	○	○	○	○

【0058】

* * 【表3】

	比較例				
	1	2	3	4	5
基材	シリコン系 シーリング材	バテ材	シリコン系 シーリング材	アクリルマテ ジション塗膜	シリコート材
塗布方法	スプレー 塗装	同左	エアゾール缶 での塗装	同左	同左
コーティング組成物(部)					
ガラスリットシリコン	100	100	100	100	100
ジガルメチシリコン	50	50	50	50	50
コロイド状シリカ	0	50	0	0	50
コロイド状アルミニウム	0	50	0	0	0
シリコン含有ビニル系樹脂	0	0	0	0	0
付着水	15	15	15	15	15
シリコーンアクリルコート	0	0	0	0	0
金属ケレート化合物	20	20	20	20	20
アクリルセメント	20	20	20	20	20
評価					
密着性	80	70	80	80	80
硬度	3H	3H	3H	3H	3H
耐候性	クラック発生	クラック発生	クラック発生	クラック発生	クラック発生
耐温水性	X	X	X	X	△
耐汚染性	△	△	△	△	△

【0059】表1～3に示される結果から、本発明のコーティング組成物は、塗布方法がスプレー方式でも、エアゾール缶による方式でも、シーリング材、バテ材に対して密着性に優れ、耐候性、耐温水性、耐汚染性にも優れることが明らかである。一方、(b)シリコン含有ビニル系重合体に欠ける比較例1～5のコーティング組成物は、密着性、耐温水性、耐候性、耐汚染性に劣る。

【0060】

* 【発明の効果】本発明のコーティング組成物は、建築物の内外装の目地部のシーリング材、あるいは補修に用いられるバテ材等の材料の表面に塗布され、それらの材料に防汚性、耐候性、耐水性、気密性、耐変色性等が付与される。また、本発明のコーティング組成物が充填されたエアゾール缶は、容易な操作で、シーリング材、バテ材、その他の基材表面にコーティング組成物を塗布することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テマコード(参考)

)

// B05B 9/04

Fターム(参考) 4F033 RA02 RC24

4H017 AA04 AA24 AA31 AB15 AD05

AE03

4J038 CL002 DL031 HA216 JA23

JA34 JC38 MA14